Über die katalytische Oxydation von Ammoniak bei kleinen Drucken an Platin und seinen Legierungen mit Metallen der Platingruppe

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt

von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Hans Schuleit

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1939

Tag der Promotion: 3. Mai 1939

Druck: Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231

N 3

Referenten: Dozent Dr. W. Krauss
Professor Dr. P. Günther

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Bei Verwendung kleiner Drucke haben M. Bodenstein[1]), M. Bodenstein und G. Büttner[2]) und W. Krauss[3]) gezeigt, daß das Hydroxylamin als der Primärkörper der katalytischen Ammoniakoxydation analytisch quantitativ nachweisbar ist. Die dagegen erhobenen Einwände konnten durch geeignete Änderung der Versuchsbedingungen unter Beibehaltung des Kontaktes (Pt) widerlegt werden.

Die vorliegende Arbeit untersucht unter sonst gleichen Versuchsbedingungen das Verhalten der in der Technik verwendeten Legierungen des Platins mit Metallen der Platingruppe.

Platinlegierungen setzen bekanntlich die Platin-Verstäubung herab und erhöhen den Umsatz zu Stickoxyden, wie dies eingehend von Handforth und Tilley[4]) dargestellt worden ist.

Hier war lediglich die Frage maßgebend: **welchen Einfluß haben die Legierungen des Platins auf die Primärreaktion und die Folgereaktionen?** Darüber hinaus wurde versucht, auf diesem Wege **den bisher nicht bestimmten Ort der Bildung von salpetriger Säure festzulegen.** Eine Anwendung technischer Bedingungen würde nicht möglich sein, denn die analytische Erfassung von Hydroxylamin ist nur bei Verwendung sehr kleiner Drucke und höherer Temperaturen möglich. Die Versuchsbedingungen weichen also wesentlich von denen der Technik ab, was auch bei der Auswertung der Ergebnisse zu berücksichtigen ist.

Als Katalysatoren dienten Bleche[5]) von Platin, Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium, Platin + 1 % Rhodium, Platin + 5 % Rhodium, Platin + 10 % Rhodium.

Ausführung der Versuche

Die früher beschriebene Apparatur[6]) ist zur feineren Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit und genaueren Bestimmung der Mengen

---

[1]) M. Bodenstein, Helv. chim. Acta **18** (1935) 758. Z. Elektrochem. **41** (1935) 466. Trans Amer. elektrochem. Soc. **71** (1937) 353.

[2]) M. Bodenstein, G. Büttner, Trab. IX° Congr. int. Quim. pura appl. **3** (1934) 475.

[3]) W. Krauss, Z. phys. Chem. B. **39** (1938) 83.

[4]) S. L. Handforth, J. N. Tilley, Ind. eng. Chem. **26** (1934) 1287.

[5]) Die Gesamtlänge der Glühfläche betrug 20 mm, die Zone der Reaktionstemperatur war 11 mm lang.

[6]) W. Krauss, l. c.

des durchgeströmten Gases[7]) verbessert. Das Eindringen von Quecksilberdämpfen in das Reaktionsgefäß verhinderten vorgeschaltete Fallen, die mit Kohlensäure — Alkoholgemisch gekühlt waren.

Die Analyse beschränkte sich auf die an der Wand des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft ausgefrorenen Reaktionsprodukte in der bereits angegebenen Weise[6]). Aus früheren Versuchen war bekannt, daß unter den eingehaltenen Bedingungen das entstehende Gas Stickstoff ist.

Die für die Bestimmung von Hydroxylamin benutzte Reagenslösung hatte folgende Zusammensetzung auf 100 ccm: 3,0 g Diacetylmonoxim[8]), 10 ccm 25prozentige Ammoniaklösung, 5 ccm einer 0,18 molaren[9]) Nickelsulfatlösung. Es hat sich herausgestellt, daß eine zu hohe Konzentration von Nickelsulfat die quantitative Fällung des Dimethylglyoxim-Nickelniederschlages beeinträchtigt. Reagenslösung, die länger als 10 Tage aufbewahrt wird, verzögert die Fällungsgeschwindigkeit.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgte kolorimetrisch nach der von Treadwell[10]) beschriebenen Methode. Die Lösungen von Sulfanilsäure und α-Naphthylamin hatten die dort angegebenen Konzentrationen. Für eine Bestimmung wurden je 1,5 ccm beider Lösungen und von der Lösung der Reaktionsprodukte je nach Konzentration 0,3 — 1,0 ccm benutzt und das Ganze auf 10 ccm aufgefüllt. Die Feststellung der Farbintensität erfolgte mittels einer Selenphotozelle, die vorher mit HNO_2-Lösungen bekannter Konzentration geeicht war. Dabei wurde der Ausschlag des Millivoltmeters ohne Lösung vor allen Messungen auf den gleichen Wert (Nullpunkt) eingestellt und nach jeder Messung kontrolliert. Erst dann gelangte das Meßergebnis zur Auswertung, wenn diese Nullpunktskontrolle mit dem Ausgangswert übereinstimmte. Prüfungen der Meßmethode auf ihre Zuverlässigkeit mit Lösungen bekannter Konzentration bewiesen, daß die Ergebnisse unter Innehaltung des obigen Verfahrens auf ± 1 % reproduzierbar sind. Die Messung erfolgte 15 Minuten nach Mischung der Lösungen. Vorversuche hatten gezeigt, daß innerhalb dieser Zeit mit den zu erwartenden Mengen die stärkste Farbwirkung eingetreten war. Bei längerem Stehen (30 Minuten und mehr) tritt bei hoher Konzentration bereits Ausflocken eines Niederschlages ein. Weitere Versuche, in denen der HNO_2-Lösung

---

[7]) Das Abpumpen des Gases im toten Raum zwischen Vorrats- und Reaktionsgefäß über den geheizten Kontakt nach abgeschaltetem Vorratskolben führt zu Fehlern in der Berechnung der Versuchsergebnisse infolge der Druckabnahme. Sie lassen sich vermeiden durch Absperren des Reaktionsgefäßes vom ersten Teil der Apparatur beim Abschalten des Heizstromes. Der Rest von Ammoniak (im toten Raum) kann in der vorgeschalteten Falle mit flüssiger Luft ausgefroren und dann analytisch bestimmt werden. Zur Berechnung des durchgeströmten NH_3 ist diese Menge von der durch Druckdifferenzmessung ermittelten abzuziehen. Die Fehler bei Nichtbeachtung dieser Korrektur können bei Versuchen mit kleinen Gasmengen sehr bedeutend sein.

[8]) Diacetylmonoxim wurde bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur mit guter Ausbeute reinst dargestellt nach Angaben von O. Diels, H. Jost, Ber. 35 (1902) III. 3292. Fabrikpräparate können beträchtliche Mengen von Dimethylglyoxim enthalten.

[9]) Berechnet auf $NiSO_4$.

[10]) Treadwell, Kurzes Lb. der analytischen Chemie. 11. Aufl. Leipzig 1930. II. 295.

bekannter Konzentration Ammoniakwasser und Hydroxylaminchlorhydratlösung zugesetzt waren, führten zu der Feststellung, daß diese Stoffe, die in der Analysensubstanz stets zugegen sind, die HNO_2-Reaktion nicht störend beeinflussen.

Alle Versuche liefen bei 1250° C (mit optischem Pyrometer bestimmt). Die Gasmischung $NH_3:O_2 = 1:1$ wurde stets beibehalten. Der Gesamtdruck betrug, abgesehen von Versuchen, in denen die Druckabhängigkeit der Reaktion festgestellt werden sollte, $3 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg*. Die zu beachtende gleichmäßige Lage des Bleches zur Düse sicherten abgeschrägte Elektrodengrundflächen, weil sie eine feste Auflage bieten. Für alle Versuche wurde dieselbe Düse benutzt, was eine konstante Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet. Letztere betrug 1545 Mikromole Gasgemisch pro Stunde.

Ergebnisse

Alle Angaben erfolgen in Mikromolen. Die Spalten der Tabellen haben folgende Bedeutung: 1—4 Absolutmengen vom durchgeströmten und umgesetzten NH_3, analytisch ermittelte Mengen NH_3O und HNO_2, 5 umgesetztes NH_3 in Prozenten des durchgeströmten, 6 und 7 NH_3O und HNO_2 in Prozenten des umgesetzten NH_3. Wie bereits angegeben, war bei allen Versuchen das Verhältnis $NH_3:O_2$ = 1:1, die Temperatur betrug 1250° C, der Gesamtdruck $3 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg*.

NH_{3d}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	NH_{3u} %	NH_3O %	HNO_2 %
			Tabelle 1. Platin rein*)			
1210	381[11])					
1360	443	49,5	26,3	32,6	11,2	5,95
1340	450	67,5	26,6	33,6	15,0	5,91
1153	465	62,4	26,1	40,3	13,4	5,61
1290	503	78,0	28,2	39,0	15,5	5,61
1283	416[11])					
2430	735	79,5	31,5	31,6	10,8	4,28
1636	496	80,3	26,3	30,2	16,2	5,30
1750	568[11])					
2153	731	134,0	35,0	34,3	18,2	4,78
1732	582	111,5	24,7	33,6	19,2	4,24
3387	979	193,0	45,6	28,8	19,7	4,65
3127	969	192,5	35,5	31,0	19,9	3,66
			Mittel:	33,4		

*) Weitere Versuche unter Verwendung von reinem Platin siehe in Tabelle 10.

[11]) Diese Versuche wurden ohne Bestimmung von NH_3O und HNO_2 durchgeführt.

NH_{3d}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	NH_{3u} %	NH_3O %	HNO_2 %
Tabelle 2. Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium[13])						
Blech 1						
3250	733	163,0	49,3	22,5	22,2	6,72
3232	778	116,0	58,6	24,4	14,9	7,54
Blech 2						
1750	419	63,6	29,3	24,0	15,2	6,98
2000	545	111,0	—[12])	27,3	20,4	—
3350	980	—[12])	—[12])	29,2	—	—
1991	591	67,4	52,6	29,7	11,4	8,92
2658	658	58,4	53,0	24,8	8,87	8,04
2865	686	70,8	57,0	23,9	10,3	8,31
Blech 3						
1330	168	33,1	—[12])	12,6	19,7	—
1775	388	76,5	16,0	21,8	19,5	4,12
1380	291	42,9	18,3	21,6	14,8	6,28
1370	294	43,9	20,0	21,5	14,9	6,80
Tabelle 3. Platin + 1 % Rhodium						
892	379	36,6	34,2	42,5	9,66	9,03
932	334	22,2	25,6	35,8	6,66	7,67
1218	593	46,9	40,7	51,4	7,50	6,50
1220	437	38,0	42,7	35,8	8,69	9,77
1250	563	47,7	50,8	45,0	8,45	9,02
1095	476	24,1	43,9	43,4	5,07	9,25
1590	672	31,6	60,0	42,2	4,69	8,93
1405	581	36,7	69,7	41,6	6,28	11,9
1708	700	48,2	68,3	41,0	6,89	9,76
			Mittel:	42,1	7,10	9,09

[12]) Die fehlenden Werte wurden nicht bestimmt.

[13]) Die Versuche der Tabelle 2 liefen in Apparatur 2, die infolge anderer Düsenstellung zum Katalysator einen geringeren NH_3-Umsatz hat. Da aber die Ausbeuten von NH_3O und HNO_2 auf den Umsatz von NH_3 bezogen sind, lassen sich diese Werte mit den anderen vergleichen.

NH_{3d}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	NH_{3u} %	NH_3O %	HNO_2 %
			Tabelle 4. Platin + 5 % Rhodium			
Blech 1						
1615	845	129,7	34,1	52,3	16,9	4,03
1395	655	97,0	27,8	47,2	14,8	3,80
1400	608	88,8	24,9	43,8	14,6	4,08
1335	575	83,8	27,7	43,1	14,6	4,82
1658	612	72,0	—[14])	36,9	11,8	—
1603	684	98,7	31,6	42,7	14,3	4,67
1253	598	113,3	22,6	46,2	19,6	3,91
1387	726	45,9	28,6	45,2	8,18	5,08
1275	583	64,7	20,0	45,7	11,1	3,42
1377	635	97,0	30,0	46,1	15,2	4,71
			Mittel:	44,9	14,11	4,28
Blech 2						
886	404	54,8	33,7	45,6	13,6	8,35
775	313	38,5	17,0	40,4	12,3	5,43
917	369	38,4	23,0	40,3	10,4	6,23
1046	388	42,3	30,8	37,1	10,9	7,94
1258	766	79,5	25,0	60,8	10,4	3,27
867	347	46,0	23,8	40,0	13,4	6,87
1515	611	61,1	36,7	39,6	10,0	6,00
931	398	54,1	20,0	42,8	13,7	5,02
			Mittel:	43,3	11,8	6,18
			Tabelle 5. Platin + 10 % Rhodium			
Blech 1						
1062	380	53,4	26,0	35,8	14,1	6,85
985	401	47,2	31,2	40,7	11,8	7,78
2035	768	92,5	60,5	37,8	12,1	7,88
1054	512	28,0	32,2	48,4	5,47	6,29
1310	756	48,7	26,9	57,8	6,00	3,56
864	446	44,3	36,4	51,7	10,1	8,16
733	396	36,5	27,5	54,0	9,22	6,93
1194	590	42,3	46,8	49,4	7,15	7,95
1389	593	65,9	39,2	42,7	11,1	6,61
			Mittel:	46,5	9,67	6,89

[14]) HNO_2 wurde nicht bestimmt.

NH_{3d}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	NH_{3u} %	NH_3O %	HNO_2 %

Tabelle 5. (Fortsetzung)

Blech 2						
1077	468	34,4	37,1	43,4	7,35	7,92
1057	405	33,3	30,6	38,3	8,22	7,55
776	381	37,1	26,4	49,1	9,75	6,94
1289	472	41,1	40,9	36,8	8,71	8,67
954	399	56,3	23,9	41,7	14,1	5,98
			Mittel:	41,9	9,63	7,41

Auf Grund der Versuche läßt sich zunächst zusammenfassend feststellen:

1. Der Umsatz an Ammoniak bei den Legierungen von Platin mit Rhodium beträgt 42 bis 47 %. Reines Platin setzt weniger NH_3 um.
2. Die Katalysatoren zeigen Unterschiede in den Ausbeuten an Hydroxylamin und salpetriger Säure.
3. Die reinen Platin-Rhodium-Legierungen besitzen keine Induktionsperiode.
4. Reines Platin und Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium haben eine Induktionsperiode. Sie äußert sich in der Änderung der Ausbeuten an Hydroxylamin und salpetriger Säure während der Betriebsdauer. Nach Ablauf der Induktionsperiode erreichen die Ausbeuten konstante Werte. Der Umsatz an Ammoniak bleibt auch bei diesen Katalysatoren während der Induktionsperiode praktisch konstant.

Auf die Bedeutung der Befunde soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Erörterung

M. Bodenstein und Mitarbeiter haben die Ammoniakoxydation durch folgendes Reaktionsschema gedeutet:

$NH_3 + O = NH_3O$	am Katalysator
$NH_3O + O = HNO + H_2O$	„ „
$NH_3O + HNO = N_2 + 2\,H_2O$	„ „
$NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$	„ „
$HNO + O_2 = HNO_3$	„ „
$HNO + HNO = N_2O + H_2O$	„ „

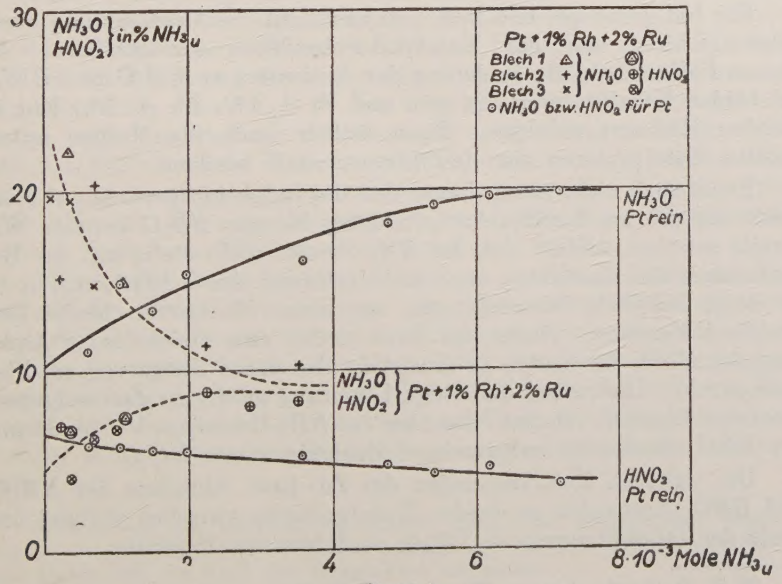
Bei der Verwendung verschiedener Katalysatoren konnten sich auftretende Unterschiede nur auf die Reaktion am Katalysator auswirken. Die Konzentration des gebildeten HNO unter den angegebenen Bedingungen ist, wie frühere Versuche zeigten, so gering, daß kein N_2O und nur Spuren von HNO_3 entstehen. Das Verhalten der Kontakte mußte sich also in den Unterschieden der Bildung von NH_3O und HNO_2, somit von N_2 äußern.

I. Die Induktionsperiode für Platin und Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium

(Dazu Tabellen 1 und 2, Figur 1)

Die Verfolgung des Verlaufes der Ammoniakoxydation am reinen Platin und an Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium hat zu folgendem Ergebnis geführt:

Die Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 (an der Wand ausgefroren) sind abhängig von der Menge des seit Inbetriebnahme des Kontaktes an ihm umgesetzten Ammoniaks (d. h. von der Betriebsdauer). Damit ist erwiesen, daß am Kontakt Veränderungen auftreten, die einen Einfluß auf die Primärreaktion oder die Folgereaktionen ausüben. Die an der Wand des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft ausgefrorenen Mengen von Hydroxylamin und salpetriger Säure — bezogen auf 100 umgesetztes NH_3 — sind abhängig vom Gesamtumsatz an Ammoniak an dem betreffenden Kontakt. Nach einer aus Figur 1 zu ersehenden Betriebsdauer werden die Ausbeuten an Reaktionsprodukten konstant. Die äußeren Verhältnisse hierbei, also Lage der Bleche, Düse, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Druck blieben die gleichen, die Gasmischung in allen Versuchen $NH_3 : O_2 = 1 : 1$. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, daß die Hauptänderung am Anfang der Induktionsperiode liegt. Deshalb mußte mit sehr kleinen Gasmengen gearbeitet werden, was die Genauigkeit der angewandten analytischen Methoden erlaubt.



Figur 1

Figur 1 enthält die Kurven der Versuchsergebnisse für reines Platin und Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium. Die Abszisse der Kurven gibt die Mengen des umgesetzten Ammoniaks in Mikromolen an, ist also ein Maß für die Betriebsdauer; auf der Ordinate sind die Ausbeuten an Hydroxylamin bzw. salpetriger Säure in Prozenten des umgesetzten Ammoniaks aufgetragen. Die jeweiligen Analysenergebnisse sind angenäherte Mittelwerte über das betreffende Intervall.

Die Kurven der Ausbeuten in Figur 1 zeigen bei beiden Kontakten entgegengesetzte Richtung. Die durch Ausfrieren an der Wand ermittelten Mengen NH_3O bedeuten die Differenz aus der tatsächlich am Kontakt gebildeten und der durch die Folgereaktionen verbrauchten Mengen dieses Stoffes.

Die Änderungen der Ausbeuten an NH_3O und HNO_2, wie sie in den Kurven der Figur 1 dargestellt sind, geben den Beweis einer Induktionsperiode für Platin und Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium. Es ist dies keine Induktionsperiode im Sinne der Technik. Was sich hier in wenigen Stunden vollzieht, dauert unter den technischen Bedingungen (höhere Drucke, niedrigere Temperaturen) viele Stunden. Die technische Induktionsperiode ist ein Vorgang, der bei den angewandten hohen Temperaturen so schnell verläuft, daß er nicht erfaßt werden kann. Sie wird nach Angaben von K. Ruthardt[15]) in der Rekristallisation der Metalloberfläche erblickt.

Die Induktionsperiode läßt sich nicht auf die Verdampfung einer Schmutzschicht von der Katalysatoroberfläche zurückführen. In diesem Falle würde die Änderung der Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 bei beiden Katalysatoren (Pt rein und Pt + 1 % Rh + 2 % Ru) in gleicher Richtung erfolgen. Dann müßten auch die übrigen untersuchten Katalysatoren eine Induktionsperiode besitzen.

Es ist auch nicht anzunehmen, daß die Induktionsperiode auf einer Änderung der am Katalysator gebildeten Mengen NH_3O beruht. Wie bereits erwähnt, ändert sich der NH_3-Umsatz nicht stetig mit der Betriebsdauer des Kontaktes, auch nicht während der Induktionsperiode. Er zeigt lediglich Schwankungen um einen Mittelwert, bleibt also praktisch konstant. Außerdem wäre hierbei eine gleichsinnige Änderung der HNO_2-Ausbeuten zu erwarten, also deren Steigerung am Platin-Kontakt. Die rutheniumhaltige Legierung müßte zu dem entgegengesetzten Ergebnis führen: Abnahme des NH_3-Umsatzes, Verminderung der HNO_2-Ausbeuten entsprechend denjenigen von NH_3O.

Die weiteren Untersuchungen der Zu- bzw. Abnahme der NH_3O- und HNO_2-Ausbeuten an beiden Katalysatoren zwischen Anfang und Ende der Induktionsperiode führen zu folgendem Ergebnis:

---

[15]) K. Ruthardt, Angew. Chem. 51 (1938) 760.

Tabelle 7

Kontakt	ΔNH_3O	ΔHNO_2	$\frac{\Delta HNO_2}{\Delta NH_3O}$
Pt_{rein}	+ 9,8	— 2,8	0,29
Pt + 1% Rh + 2% Ru	— 15,5	+ 4,2	0,27

Die zweite und dritte Spalte geben die Differenz (Δ) zwischen Anfangs- und Endwert der Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 in der Induktionsperiode, bezogen auf 100 umgesetztes Ammoniak[16]), die letzte Spalte den Umwandlungsfaktor von HNO_2 ohne Berücksichtigung des Vorzeichens, bezogen auf NH_3O, d. h. die einem mehr oder weniger ermittelten NH_3O entsprechende Menge HNO_2. Wesentlich hierbei ist, daß für $\pm$ *1,0* $NH_3O \mp$ *0,28* HNO_2 verschwinden oder entstehen. Der Rest geht Reaktionen ein, die zu N_2 führen. Damit ist erwiesen, daß **der Ort der Bildung von HNO_2 der Katalysator** ist. Andernfalls hätte während der Induktionsperiode die gebildete Menge HNO_2 den ermittelten NH_3O-Mengen entsprechend zu- bzw. abnehmen müssen und nicht umgekehrt, wie die Versuche ergaben.

Für die Bildung von HNO_2 am Kontakt sprechen auch Versuche, wozu ein Reaktionsgefäß mit verdoppeltem Durchmesser verwendet wurde[17]). Das Reaktionsgefäß wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Die Versuche ergaben mit bereits konstant arbeitenden Platin-Kontakten, also nach Ablauf der Induktionsperiode, keine Änderung der prozentualen Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 im Verhältnis zu den Ausbeuten, die bei Benutzung des engeren Reaktionsgefäßes ermittelt wurden. Die Oxydation von NH_3O in der Gasphase kann demnach nur eintreten, wenn die Stoßzahl der Moleküle noch weiter vergrößert wird und das Ausfrieren der Reaktionsprodukte erst in einer zweiten Falle erfolgt, die durch eine längere Rohrleitung mit dem Reaktionsgefäß verbunden ist. Bei einer derartigen Versuchsanordnung konnte in der zweiten Falle kein NH_3O mehr nachgewiesen werden.

Man könnte die Induktionsperiode auf eine Veränderung der Verweilzeit des NH_3O zurückführen. Bei Verkürzung derselben würde mehr NH_3O dem Umsatz durch die Folgereaktionen entgehen.

Die Annahme, daß die Geschwindigkeit der Folgereaktionen einen Einfluß auf die Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 ausübt, müßte zu dem Ergebnis führen, daß bei reinem Platin am Ende der Induktionsperiode weniger NH_3O verbraucht wird, bei der rutheniumhaltigen Legierung mehr.

[16]) Nur von der umgesetzten Menge NH_3 kann angenommen werden, daß sie tatsächlich an den Kontakt gelangt ist. In den Mengen des durchgeströmten NH_3 ist noch der Streufaktor enthalten.

[17]) Von 40 auf 80 mm.

Die Induktionsperiode ist letzten Endes auf Veränderungen der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. Erst im Zusammenhang mit diesen kann besprochen werden (vgl. Abschnitt III), welche der angeführten Erklärungen größere Wahrscheinlichkeit hat.

Zusammenfassend ist zu sagen:

1. Die am Kontakt gebildete Menge NH_3O ändert sich im Verlauf der Induktionsperiode nicht.
2. Das in den Analysen bestimmte HNO_2 entsteht am Kontakt selbst.
3. Der Rest geht unter den Versuchsbedingungen Reaktionen ein, die zu N_2 führen (etwa $NH_3O + HNO = N_2 + 2\,H_2O$ oder aber auch $HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2\,H_2O$).

II. Die Legierungen Platin + 1 % Rhodium, Platin + 5 % Rhodium, Platin + 10 % Rhodium

Die Versuchsergebnisse der übrigen Legierungen sind in Tabelle 3 bis 6 enthalten. Aus den Werten für NH_3O und HNO_2 — bezogen auf 100 umgesetztes Ammoniak — ist ersichtlich, daß diese Legierungen innerhalb der Betriebsdauer der oben besprochenen Kontakte keine Induktionsperiode aufweisen. Zwei Gründe können hierfür maßgebend sein: entweder erfolgt die Änderung der Ausbeuten an Reaktionsprodukten so langsam, daß sie in der ausgewerteten Betriebsdauer nicht erreicht wird oder so schnell, daß sie unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden kann.

Tabelle 8

Kontakt	NH_3O	HNO_2	Mittel der Versuchsreihe
$Pt_{\text{rein Anfang}}$	10,2	6,6	Tabelle 1, s. a. Figur 1
$Pt_{\text{rein Ende}}$	20,0	3,8	„ 1, „ 1
Pt + 1% Rh_{Anfang} + 2% Ru	24,5	4,3	„ 2, „ 1
Pt + 1% Rh_{Ende} + 2% Ru	9,0	8,5	„ 2, „ 1
Pt + 1% Rh	7,1	9,1	„ 3,
Pt + 5% Rh	14,1	4,3	„ 4, Blech 1
Pt + 5% Rh	11,8	6,2	„ 4, „ 2[1])
Pt +10% Rh	9,7	6,9	„ 5, „ 1[1])
Pt +10% Rh	9,6	7,4	„ 5, „ 2[1])

[1]) Diese Kontakte sind Bleche einer späteren Lieferung.

Die in Tabelle 8 gegebene Übersicht über die bei Versuchen mit den einzelnen Katalysatoren ermittelten Mengen an NH_3O und HNO_2 enthält für reines Platin und die rutheniumhaltige Legierung die Anfangs- und die Endwerte (nach erreichter Konstanz) der betreffenden Bleche; die Angaben für die übrigen Kontakte sind Mittelwerte aus den entsprechenden Versuchsreihen. Alle Zahlen beziehen sich auf 100 Mikromole umgesetztes Ammoniak.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse ist möglich durch Vergleich der Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 an den verschiedenen Kontakten. Die Differenzen der Ausbeuten an diesen Stoffen zwischen dem konstante Ergebnisse liefernden reinen Platin und den Legierungen zeigen, wie groß die Ausbeute an HNO_2 für ein umgesetztes NH_3O ist. Die Werte von $Pt_{rein,\ konst.}$ sind angenähert extrapoliert und deshalb gewählt, weil sie die höchsten Ausbeuten an NH_3O und die kleinsten an HNO_2 ergaben.

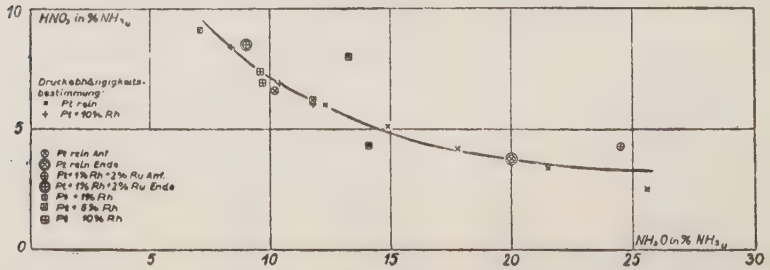
Tabelle 9

Kontakt	ΔNH_3O	ΔHNO_2	$\frac{\Delta HNO_2}{\Delta NH_3O}$	
$Pt_{rein\ Anfang}$	— 9,8	+ 2,8	0,29 (lt. Tabelle 10: 0,34)	
Pt + 1% Rh_{Ende} + 2% Ru	— 11,0	+ 4,7	0,43	
Pt + 1% Rh	— 12,9	+ 5,3	0,41	
Pt + 5% Rh	— 5,9	+ 0,5	0,09	s. oben Blech 1
Pt + 5% Rh	— 8,2	+ 2,4	0,29	„ 2
Pt +10% Rh	— 10,3	+ 3,1	0,30	„ 1
Pt +10% Rh	— 10,4	+ 3,6	0,35	„ 2
		Mittel	0,31	

Es bedeuten hier ΔNH_3O und ΔHNO_2 die Differenz gegen $Pt_{rein,\ konst.}$ — berechnet auf 100 umgesetztes NH_3 —. Die letzte Spalte gibt den Umwandlungsfaktor an. Die Tabelle zeigt: wird gegenüber dem Bezugskatalysator (Pt) weniger NH_3O an der Wand ausgefroren, so ist mehr HNO_2 vorhanden und umgekehrt. Außerdem ist auch der Umwandlungsfaktor $\Delta HNO_2/\Delta NH_3O$ praktisch der gleiche, wie er für jeden der beiden die Induktionsperiode zeigenden Kontakte abgeleitet wurde (vgl. Tabelle 7). In allen Fällen wird also nur ein kleiner Teil des NH_3O zu HNO_2 umgesetzt und zwar am Katalysator. Es ist anzunehmen, daß die Schwankungen auf der Ungenauigkeit der Versuche begründet sind. Die Abweichungen mit Ausnahme der 5 % Rhodium enthaltenden Legierung sind auch nicht sehr beträchtlich.

Aus den Versuchsreihen eines Kontaktes, sowie dem Vergleich der Arbeitsweisen der verschiedenen Katalysatoren unter den gleichen Bedingungen ergibt sich, daß die Änderung der Ausbeuten an NH_3O —in den an der Wand ausgefrorenen Reaktionsprodukten — in einem bestimmten Verhältnis zu derjenigen von HNO_2 steht. Für **ein** verschwindendes NH_3O werden $\sim$ *0,31* HNO_2 [18]) gebildet. Der Rest geht Reaktionen ein, die zu N_2 führen. Umgekehrt entspricht die Mehrbildung von **einem** NH_3O einer Abnahme von $\sim$ *0,31* HNO_2. Die Stickstoffbildung muß eine Folge der Oxydation sein, da bei früher veröffentlichten Versuchen[19]) zwar eine geringe Zersetzung des reinen NH_3 festgestellt wurde, wenn NH_3 + N_2 strömten, jedoch die Menge des umgesetzten NH_3 mit wachsendem Sauerstoffgehalt des Gasgemisches bedeutend stieg. Ob bei Anwesenheit von O_2 eine wesentliche Eigenzersetzung eintritt, läßt sich nicht bestimmen.

Die auf Grund der Versuche ermittelten HNO_2-Ausbeuten an den verschiedenen Katalysatoren sind in Figur 2 dargestellt[20]) als Funktion des an der Wand ausgefrorenen NH_3O. Die Kurve zeigt, wie die Umwandlung von NH_3O zu HNO_2 am Kontakt durch die einzelnen Katalysatoren begünstigt bzw. verzögert wird.



Figur 2

Die Deutung dieser Ergebnisse kann erst im Zusammenhang mit Abschnitt 3 erfolgen.

Zusammenfassend ist festzustellen:

1. Die Legierungen von Platin mit Rhodium weisen bei den gewählten Versuchsbedingungen (hohe Temperaturen) keine Induktionsperiode auf innerhalb der Betriebsdauer, welche bei Platin rein und Platin + 1 % Rh + 2 % Ru bis zur eintretenden konstanten Arbeitsweise nötig ist.

---

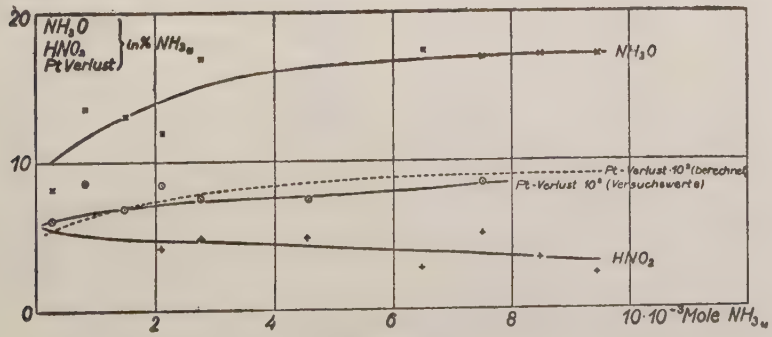
[18]) W. Krauss, l. c.
[19]) W. Krauss, l. c.
[20]) Auf die in die Kurve eingetragenen Werte für die Druckabhängigkeit soll am Ende der Arbeit eingegangen werden.

2. Die Versuchsergebnisse mit diesen Legierungen sind ein weiterer Beweis dafür, daß die Umwandlung von NH_3O zu HNO_2 und N_2 am Kontakt erfolgt.
3. Der Umwandlungsfaktor $\Delta HNO_2/\Delta NH_3O$ liegt bei allen untersuchten Katalysatoren im Mittel bei 0,31.

Das Auftreten großer Stickstoffmengen in den vorliegenden Versuchen gegenüber dem technischen Verfahren mag auf die wesentlich höhere Temperatur zurückzuführen sein. Bei tieferen Temperaturen wird die Beweglichkeit von HNO und NH_3O so gering sein, daß die Reaktion $NH_3 + HNO = N_2 + 2\,H_2O$ verzögert ist gegenüber der Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$, die im technischen Verfahren zu NO und NO_2 führt. Möglicherweise ist aber die Beweglichkeit des atomaren Sauerstoffs so gering, daß die Bildung des HNO in der Technik zurücktritt.

III. Die Verdampfung des Katalysatorenmaterials

Wie einleitend bereits erwähnt, wird bei Verwendung von Platin-Legierungen die Metallverstäubung herabgesetzt. Die im folgenden besprochenen Versuche dienen der Feststellung, ob und wie weit es möglich ist, eine Beziehung zwischen den Ausbeuten an Hydroxylamin und salpetriger Säure einerseits und diesen Verlusten durch Verstäuben andererseits aufzufinden. Der Metallverlust wurde durch Wägen des Kontaktbleches vor und nach dem Versuch ermittelt. Er betrug je nach Versuchsdauer 60—200 γ bei einem Wägefehler von ± 10 γ, d. h. bis 20 %. Die Ergebnisse einer mit reinem Platin durchgeführten Versuchsfolge sind in Tabelle 10 wiedergegeben und in Figur 3 veranschaulicht. Alle Werte der Kurven in Figur 3 sind auf 100 umgesetztes Ammoniak bezogen. Die Darstellung erfolgte in der in Figur 1 bereits angewandten Technik. Der Umsatz an NH_3 ist sowohl ein Maß für die Betriebsdauer als auch für den Sauerstoffverbrauch, somit auch für die Oberflächenveränderungen durch chemische Einflüsse.



Figur 3

NH_3d	NH_3u	NH_3O	HNO_2	NH_3u%	NH_3O%	NH_3O% Kurvenwert (Fig. 3)	HNO_2%	Metallverlust	Verlust / NH_3O Mol/Mol	(Verlust/NH_3u) · 10^2 in Mol/Mol: Versuchswert	$NH_3O \cdot 0{,}00535$ [1] / NH_3u	$NH_3O \cdot 0{,}00535$ [2] / NH_3u
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11a	11b	11c
Blech 1						**Tabelle 10. Platin rein**						
1483	533	43,5	29,4	43,7	8,19	9,30	5,51	64	0,00753 [3]	6,14	4,37	5,41
1760	637	86,6	28,9	36,1	13,6	11,5	4,54	107	0,00634	8,62	7,28	6,32
1847	669	87,2	26,8	36,2	13,1	13,1	4,01	90	0,00529	6,88	6,97	7,02
1666	575	70,2	24,3	34,6	12,2	14,1	4,23	85	0,00621	8,55	6,53	7,55
2170	740	124,9	35,6	34,2	16,9	15,0	4,81	110	0,00454	7,62	9,03	8,00
2463	1019					ohne Analyse						
2080	829	(135,0)	40,2	39,9	— [4]	16,3	4,84	122	0,00464	7,54	8,73	8,66
3580	1165					ohne Analyse						
1990	752	132,0	21,4	37,8	17,5	16,7	2,85	—	—	—	—	9,04
3412	1218	206,0	62,5	35,8	17,0	17,0	5,13	205	0,00510	8,26	9,06	9,15
2035	719	123,6	25,4	35,4	17,2	17,2	3,55	—	—	—	—	9,20
3505	1258	216,5	31,7	36,0	17,2	17,2	2,52	—	—	—	—	9,20
								Mittel	0,00535			
Blech 2												
2015	736	83,6	41,1	36,5	11,4	—	5,58	98	0,00598	6,84	6,09	—
2370	917	86,6	36,8	34,3	9,44	—	4,01	125	0,00742	6,98	5,05	—
2047	788	110,0	28,6	35,1	13,9	—	3,58	95	0,00487	6,18	7,46	—
						Tabelle 11. Platin + 1% Rhodium						
2410	1086	111,8	44,2	45,1	10,3	—	4,07	153	0,00788 [5]	7,26 [5]	—	—
2951	1218	130,2	69,0	41,3	10,7	—	5,66	179	0,00709	7,58	—	—
								Mittel	0,00748			
						Tabelle 12. Platin + 10% Rhodium						
2316	1067	130,0	71,0	46,5	12,1	—	—	163	0,00674 [5]	8,15 [5]	—	—
2028	858	87,6	— [1]	42,3	10,2	—	—	132	0,00812	8,27	—	—
								Mittel	0,00743	8,21		

[1]) NH_3O%-Wert aus Spalte 6.
[2]) NH_3O%-Wert aus Spalte 7.
[3]) Dieser Wert wurde bei Bestimmung des Mittelwertes nicht berücksichtigt, weil bei dem ersten Versuche Unregelmäßigkeiten in der Gewichtsabnahme eintreten können, evtl. Abplatzen von Stellen, die durch die Verarbeitung gelockert werden und keine Verluste durch Verdampfen darstellen.
[4]) Analytisch nicht bestimmt.
[5]) Pt + 1% Rh = 194; Pt + 10% Rh = 186.

Die Spalten 1—6 entsprechen denen von Tabelle 1—6. Spalte 7 enthält für NH_3O % die der Kurve in Figur 3 entnommenen Werte. Spalte 8 die Versuchsdaten für HNO_2, beide in Prozenten von NH_{3u}. In Spalte 9 sind die Metallverluste in γ angegeben. Sie sind in Spalte 10 auf die Menge des an der Wand ausgefrorenen NH_3O bezogen und zwar Mol Verlust/Mol NH_3O. Es ergibt sich für Pt-Verlust/NH_3O ein konstanter Mittelwert = 0,00535. Mit Hilfe dieser Konstanten läßt sich der Pt-Verlust aus den jeweils analytisch bestimmten Mengen NH_3O berechnen. Es ist Pt-Verlust in $\gamma = 0{,}00535 \cdot 195 \cdot NH_3O$[21]). In Spalte 11 ist der Metallverlust auf NH_{3u} umgerechnet (in Mol/Mol). Reihe a enthält die aus den Versuchsdaten sich ergebenden Werte. In Reihe b und c sind die Pt-Verluste wie angegeben berechnet. Der Pt-Verlust ist $= NH_3O \cdot 0{,}00535/NH_{3u}$. In Reihe b sind für NH_3O % die Werte aus Spalte 6 benutzt, in Reihe c diejengen aus Spalte 7. Die Ergebnisse zeigen, daß die Versuchswerte für Pt-Verlust/NH_{3u} mit den berechneten annähernd übereinstimmen, wie es auch die entsprechenden Kurven in Figur 3 darstellen.

Blech 2 ist bereits früher zu Versuchen benutzt worden, wobei es die gleichen Eigenschaften zeigte, wie sie anfangs besprochen sind. Nach längerem Lagern des Bleches an der Luft führen die Versuche zu Abweichungen von den letzten Ergebnissen. Die NH_3O-Ausbeuten sind geringer, diejenigen von HNO_2 größer als vordem. Wie bei der ersten Benutzung des Bleches zeigen auch die neuen Versuche einen Gang in den Ausbeuten an NH_3O und HNO_2. Das scheint darauf zu beruhen, daß während des Lagerns das Blech erneut Sauerstoff aufgenommen hat und nun eine Wiederholung der Induktionsperiode erfolgt. Eine Begründung für diese Annahme gibt die Tatsache, daß bei längerer Aufbewahrung unter Vakuum diese Beobachtung nicht zu machen ist. Wollte man den Grund für die Veränderung des Kontaktes durch Lagern in einer Änderung der Gitterstruktur suchen, so müßte sich dieselbe auch im Vakuum vollziehen. Auf diesen Befund soll an anderer Stelle noch näher eingegangen werden (Seite 21).

Die Tabellen 11 und 12 enthalten die Versuchsergebnisse für die Bestimmung des Metallverlustes bei Verwendung von Platin + 1 % Rhodium und Platin + 10 % Rhodium. Es ist dabei nicht versucht worden, die Frage zu klären, welcher der beiden Legierungsbestandteile am stärksten an der Verdampfung beteiligt ist. Für die Berechnung der Verlustverhältnisse zu NH_3O und NH_{3u} wurde ein mittleres Molekulargewicht[22]) angenommen.

---

[21]) 195 = Molekulargewicht von Pt; NH_3O in Mikromolen.

[22]) Siehe Tabelle 11 und 12, Anmerkung 5.

Tabelle 13 gibt die Verlustverhältnisse der drei untersuchten Katalysatoren an.

Tabelle 13

Kontakt	Verlust $Pt/NH_{3u} \cdot 10^2$ (Mol/Mol)	Verlust $Pt/NH_{3u} \cdot 10^5$ (γ/Mol)
$Pt_{\text{rein Ende}}$	9,20	1,79
Pt + 1% Rh	7,42[23])	1,44
Pt + 10% Rh	8,21[23])	1,53

Der in den Werten von Spalte 2 u. U. enthaltene Fehler (wie bereits ausgeführt), ist durch Feststellung der Gewichtsbeziehungen in Spalte 3 vermieden. Aus der Tabelle geht hervor, daß der Metallverlust — bezogen auf 100 umgesetztes NH_3 als Maß für die Betriebsdauer — bei reinem Platin am größten, bei Platin + 1% Rhodium am kleinsten ist.

Ein Vergleich der Verhältnisse Metallverlust/NH_3O führt zu dem Ergebnis, daß im Mittel einem Mol des an der Wand ausgefrorenen NH_3O bei reinem Platin 0,00535 Mol Pt, bei Platin + 1% Rh 0,00748 Mol und bei Platin + 10% Rh 0,00743 Mol Metallverlust entsprechen.

Auf die HNO_2-Ausbeuten angewandt, ergeben die Zahlen, daß unter den Versuchsbedingungen derjenige Kontakt die größte HNO_2-Ausbeute hat, der die geringsten Metallverluste aufweist.

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse der Verstäubung von reinem Platin mit zuverlässigen Untersuchungen anderer Autoren bei verschiedenen Sauerstoffdrucken ist in Tabelle 14 dargestellt.
Die Daten zeigen ein Ansteigen des Verlustes mit der Temperatur und zunehmendem Sauerstoffdruck. Die vorliegenden Versuchsergebnisse entsprechen Werten, die bei wesentlich höheren Sauerstoffdrucken ermittelt wurden. Das läßt sich durch die dauernd an der Schicht verlaufenden Reaktionen erklären.

Rideal und Wansbrough-Jones haben bei 1480 und 1580° C festgestellt, daß sich der Sauerstoffeinfluß bei $1{,}1 \cdot 10^{-1}$ mm *Hg* auf die Verdampfung des Platins noch nicht bedeutend auswirkt. Das ist erst bei höheren Sauerstoffdrucken der Fall, was aus den Untersuchungen von L. Holborn und Mitarbeitern hervorgeht.

---

[23]) Berechnet man Verlust Leg./Verlust Pt_{rein}, so erhält man für Pt + 1% Rh 0,76, für Pt + 10% Rh 0,84. Technische Versuche von Handforth und Tilley (l. c.) ergeben für Pt + 1% Rh 0,88, für Pt + 10% Rh 0,50. Sie zeigen entsprechend den vorliegenden Ergebnissen eine Abnahme bei Zusatz von Rh. Daß beide Verhältnisse nicht übereinstimmen, dürfte auf Unterschiede der Versuchsbedingungen zurückzuführen sein.

Tabelle 14

Temp. in C°	Metall-Verlust · 10^9 in g · cm^{-2} · sec^{-1}					Arbeiten von:
	p_{O_2} = 0,0 mm Hg	p_{O_2} = 1,5 · 10^{-2} mm Hg $NH_3:O_2 = 1:1$	p_{O_2} = 1,1 · 10^{-2} mm Hg	p_{O_2} = 150 mm Hg	p_{O_2} = 760 mm Hg	
1150	—	—	—	3,7	14,8	Holborn[24])
1250	0,35	—	—	—	—	Jones[25])
1250	—	—	—	5,75	—	Burgeß[26])
1250	—	5,81	—	—	—	Pt_{Anfang}[27])
1250	—	9,95	—	—	—	Pt_{Ende}[27])
1260	—	—	—	11,7	—	Holborn[24])
1480	27,3	—	30,5	—	—	Rideal[28])
1580	180,0	—	231,0	—	—	Rideal[28])

Die Untersuchungen über die Verstäubung führen zunächst zu dem Ergebnis:

1. Der Metallverlust durch Verstäuben steht in einem bestimmten Verhältnis zu dem durch Ausfrieren an der Wand des Reaktionsgefäßes ermittelten Hydroxylamin.
2. Dieses Verhältnis ist für jeden Katalysator ein besonderes.
3. An der Verstäubung ist die am Kontakt verlaufende Reaktion stark beteiligt.

IV. Schlußfolgerungen

Für den Vergleich der Wirkung der verwendeten Katalysatoren haben sich die analytisch ermittelten Ausbeuten an Hydroxylamin und salpetriger Säure als brauchbar erwiesen. Sie bilden für jeden Kontakt einen bestimmten Quotienten (siehe Figur 2).

Das verschiedene Verhalten der Katalysatoren, also auch das Auftreten von Induktionsperioden bei Platin und Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium wird auf Änderungen an der Katalysatoroberfläche während der Betriebsdauer zurückgeführt.

---

[24]) L. Holborn, F. Henning, L. Austin, Abh. Phys. Techn. Reichsanst. **4** (1904) 88.

[25]) H. A. Jones, F. Langmuir, G. M. I. Mackay, Phys. Rev. **30** (1927) II 201. (Nach angegebenen Werten interpoliert.)

[26]) Burgess, G. W. Waltenberg, Scientific. Papers of the Bureau of Standards **13** (1916) No 280. 365 (Extrapoliert).

[27]) Berechnet aus den vorliegenden Versuchsergebnissen.

[28]) E. K. Rideal, O. H. Wansbrough-Jones, Pr. Roy. Soc. A. **123** (1929) 202.

Für die Erklärung der Wirkungsweise der Kontakte erscheinen die Reaktionen wesentlich, die auf Grund der bisherigen Untersuchungen folgenden Mechanismus ergeben:

(1)	$NH_3 + O = NH_3O$[29]	Katalysator
(2)	$NH_3O = NH_3O_{\text{Wand}}$	
(3)	$NH_3 + O_2 = HNO_2 + H_2O$	„
(4)	$NH_3O + O = HNO + H_2O$[29]	„
(5)	$NH_3O + HNO = N_2 + 2\,H_2O$	„

Wie bereits angedeutet (Seite 11), könnten sich die Einflüsse auf die Kontaktoberfläche in einer Änderung der Verweilzeit oder der Geschwindigkeit der Folgereaktionen äußern. Gleichung (2) ist für die erste Annahme entscheidend, d. h. durch eine größere oder kleinere Verdampfungsgeschwindigkeit kann mehr oder weniger NH_3O den Folgereaktionen am Kontakt entgehen. Damit wäre die Induktionsperiode erklärt als allmähliche Verkürzung der Verweilzeit des NH_3O am reinen Pt und umgekehrt als deren Verlängerung am rutheniumhaltigen Kontakt. Auf gleicher Basis läßt sich das Verhalten der übrigen Legierungen deuten. Unter dieser Voraussetzung sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (3), (4) und (5) praktisch unveränderlich, da bei der hohen Temperatur eine geringe Änderung der Aktivierungswärmen zu vernachlässigen ist. Ebenso müssen die Konzentrationen von Sauerstoffatomen und -molekülen am Kontakt gleich bleiben.

Die Änderung der Verweilzeit erklärt auch die in Tabelle 9 gezeigte und bereits besprochene Übereinstimmung der Werte $\Delta HNO_2/\Delta NH_3O$.

Eine Parallele zwischen Metallverlust und *NH_3O-Ausbeute* in der Form, daß einem an der Wand ausgefrorenen NH_3O eine bestimmte und für alle Kontakte gleiche Menge Metallverlust entspricht, hat sich für Platin, Platin + 1 % Rhodium und Platin + 10 % Rhodium nicht auffinden lassen. Diese Beziehung zwischen Metallverlust und NH_3O-Ausbeute ist nur für Kontakte gleicher Art erwiesen.

Es erscheint angebracht, die Wirkung der Katalysatoren vom Standpunkt einer Änderung der Geschwindigkeit der Folgereaktionen auf Grund der Beeinflussung der Katalysatoroberfläche im Laufe der Betriebszeit zu betrachten. Dies wäre möglich, wenn die Konzentration eines der Reaktionsteilnehmer (O bzw. O_2) nicht dieselbe bliebe. Auch unter dieser Voraussetzung kann $\Delta HNO_2/\Delta NH_3O$ für alle Kontakte, sowie für die beiden beobachteten Induktionsperioden konstant sein.

---

[29]) Hierbei ist offen gelassen, in welcher Form sich die Sauerstoffatome am Pt befinden (ob als PtO oder aktiviert adsorbiert). Dies dürfte aber nur eine Sache der Definition sein.

Für die Deutung der Induktionsperiode des reinen Platins dürfte die Heranziehung von Arbeiten über die Elektronenemission[30]) aufschlußreich sein. Derartige Untersuchungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Platinoberfläche im allgemeinen von einer Sauerstoffschicht überdeckt ist, wodurch die Austrittsarbeit im Vergleich zu reinen Platinoberflächen erhöht wird. Untersuchungen von H. Cassel und E. Glückauf[31]) ergaben, daß diese Sauerstoffschicht durch Glühen im Vakuum auch bei hohen Temperaturen nicht restlos zu entfernen ist, da anscheinend Sauerstoff aus dem Innern des Bleches nachdiffundiert. Eine völlige Reinigung von Sauerstoff ist erst durch Glühen im Wasserstoff möglich, wobei der Wasserstoff vom Metall adsorbiert, aber auch leicht wieder abgegeben wird.

Die Annahme, daß auch die Kontakte aus reinem Platin einen solchen Sauerstoffüberzug hatten, gewinnt dadurch Berechtigung, daß nach Lagern eines lange Zeit benutzten Platinbleches an der Luft die Ausbeute an NH_3O sinkt und diejenige von HNO_2 steigt[32]) (vergl. Tabelle 10, Blech 2, Seite 16). So würde im Laufe der Induktionsperiode die Sauerstoffbelegung geringer, am Ende derselben wäre ein stationärer Zustand erreicht. Eine völlige Befreiung des Platins von Sauerstoff kann nicht eintreten, da im Gasgemisch neben dem reduzierenden NH_3 noch Sauerstoff strömt. Auf obige Gleichungen angewandt, heißt das, die Reaktionen (3), (4) und (5) werden durch eine starke Sauerstoffschicht auf der Platinoberfläche begünstigt. In dem Maß aber, in dem die Sauerstoffbelegung schwächer wird, treten diese Reaktionen zugunsten von (2) zurück.

Die in der Induktionsperiode bei reinem Platin zunehmende Verstäubung kann auf die dünner werdende Sauerstoffhaut zurückgeführt werden. Diese hemmt anfangs die Verstäubung stark. Damit würde auch übereinstimmen, daß die Versuchswerte des Platinverlustes höher liegen als diejenigen anderer Autoren (Tabelle 14), was auf die am Kontakt ablaufenden Reaktionen zurückzuführen ist.

Für eine veränderliche Sauerstoffhaut spricht eine Deutung, die Zwikker[33]) seinen Versuchen über die Elektronenemission und die Verdampfungskurve bei Zirkon gegeben hat. Er nimmt an, daß die bei seinen Dampfdruckmessungen in der vereinfachten Gleichung

---

[30]) Eine Übersicht über die Arbeiten auf diesem Gebiet gibt I. H. de Boer, Elektronenemission und Absorptionserscheinungen. Leipzig 1937.

[31]) H. Cassel, E. Glückauf, Z. phys. Chem. 18 (1932) 347.

[32]) Platin-Blech 2 in Tabelle 10 ist dasselbe Blech, mit welchem lange Zeit vorher die Druckabhängigkeitsuntersuchungen durchgeführt wurden, wo bei einem Gesamtdruck von $3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg die Ausbeuten von NH_3O und HNO_2 26,3 und 3,7 % NH_3 (Mittelwert) betrugen. Die Anfangswerte liegen lt. Tabelle 10 für NH_3O bei 11,4%, für HNO_2 bei 5,58%.

[33]) C. Zwikker, Phys. Z. 30 (1929) 578.

$\lg p = -A/T + B$[34]) auftretende Konstante B deswegen kleiner ist als im Normalfalle bei anderen Metallen, weil Zirkon mit einer O_2-Schicht überzogen ist, wodurch die Verdampfung verhindert wird. Zugleich geben auch die Messungen der thermischen Elektronablösungsarbeit einen Gang von hohen Werten zu kleinen mit der Glühdauer im Vakuum, was auch auf eine Veränderung der O_2-Belegung zurückgeführt wird.

Daß auf Platin nach langem Glühen bei 1200° C eine dünne Sauerstoffhaut bleibt, geht auch aus Versuchen von W. B. Man[35]) hervor, in denen der Akkomodationskoeffizient von Helium an Platin nach Glühen ohne und mit Sauerstoff bestimmt wurde.

Es liegen also verschiedene Anzeichen dafür vor, daß sich nicht die Verweilzeit des NH_3O am Platin ändert, sondern die Dichte der Sauerstoffschicht. Eine solche Erklärung erscheint auch zwangloser als die Zurückführung der Wirkung des Katalysators auf eine Veränderung der Verweilzeit des NH_3O am Kontakt.

Auch ist es möglich, von diesem Gesichtspunkte aus die Vorgänge an der rutheniumhaltigen Legierung zu betrachten. Ruthenium bildet leicht Oxyde. Der adsorbierte Sauerstoff kann daher vom Ruthenium gebunden werden, so daß eine sauerstoffarme Metalloberfläche entsteht. Die Rutheniumoxyde sind leicht flüchtig. Daher muß bei einer Temperatur, die bedeutend höher liegt als die in der Technik angewandte, eine Verarmung an Ruthenium eintreten[36]). Es scheint sich dann unter dem Einfluß des Rhodiums eine stabile Sauerstoffhaut zu bilden, die am Ende der Induktionsperiode für die Ausbeuten an Reaktionsprodukten maßgebend ist. So erklärt sich die Übereinstimmung der Endwerte von NH_3O und HNO_2 der rutheniumhaltigen Legierung mit denen von Platin + 1 % Rhodium.

Im Gegensatz zu reinem Platin dürfte die Sauerstoffschicht durch Zusatz von 1 % Rhodium so stabilisiert sein, daß die Reaktion an einer stark mit Sauerstoff belegten Schicht verläuft. Das würde sich einmal auf die Folgereaktion (3), (4) und (5) (Seite 20), z. a. auf den Metallverlust auswirken; jene werden begünstigt, dieser gehemmt, so daß er kleiner ist als der bei reinem Platin. Aus diesem Grunde zeigt die Legierung mit 1 % Rhodium keine Induktionsperiode, wie auch die Legierungen mit 5 und 10 % Rhodiumgehalt, auf die gleichfalls die

---

[34]) $B_{normal} = 9{,}3$, $B_{Zirkon} = 0{,}77$; Zwikker, Physica 8 (1928) 241; de Boer, J. O. Fast, Z. anorg. Ch. 187 (1930) 207. Vgl. Bemerkung in der Arbeit von de Boer und J. D. Fast, wonach für B statt — 1,44 der Wert 0,77 stehen muß.

[35]) W. B. Man, Pr. Roy. Soc. 146 (1934) 776.

[36]) Für diese Annahme sprechen Versuche von Handforth und Tilley (l. c.), die für Platin + 3 % Ruthenium bei 850° C ein Verhältnis Verlust Leg./Verlust Pt rein = 1,93 erhalten.

letzten Überlegungen zutreffen: konstante Sauerstoffschicht, dadurch gesteigerte HNO_2-Bildung, geringere Metallverluste als bei reinem Platin.

Warum der Metallverlust bei Platin + 1 % Rhodium nach den vorliegenden Versuchen kleiner ist als bei Platin + 10 % Rhodium, kann nicht gesagt werden.

Es ist geplant, an Hand von Versuchen über Elektronenemmission an neuen und bereits benutzten Kontakten festzustellen, ob sich auf diese Weise über eine Sauerstoffschicht und deren Unterschiede bei den einzelnen Legierungen genauere Angaben machen lassen.

Die für die Deutung der Unterschiede der katalytischen Wirkung der Platinlegierungen wichtige Voraussetzung, daß Hydroxylamin am Kontakt gebildet wird, steht im Gegensatz zu Andrussows Ansicht[37]), der die Reaktion zu NH_3O an die Wand verlegt. Dort soll die Bildung von Hydroxylamin unter dem Einfluß des von der Zerstäubung herrührenden fein verteilten Platinstaubes durch Reduktion von *HNO* bzw. *NO* stattfinden. Diese Annahme würde auch die vorliegenden Befunde über Platinverlust und NH_3O-Bildung erklären. Auf Grund früherer Versuche[38]) müssen jedoch folgende Einwände dagegen erhoben werden:

1. Eine Reduktion von *HNO* durch Wasserstoff zu NH_3O an der Wand setzt die Anwesenheit größerer Mengen von H_2 im Reaktionsgas voraus. Diese wurden gasanalytisch nicht gefunden.
2. Da Sauerstoff in großem Überschuß vorhanden ist, wäre eher eine Oxydation von *HNO* zu HNO_3 zu erwarten, zumindest in ähnlichem Ausmaß, wie NH_3O gefunden wird. Salpetersäure konnte aber in früheren Versuchen nur in verschwindend kleiner Menge nachgewiesen werden.

Für eine Reduktion von *NO*, die Andrussow für möglich hält, gelten die gleichen Einwände. Darum fehlen für die Verlegung der Reaktion an die Wand die nötigen Beweise.

Der Einbau von Wasserstoff in das Platingitter bildet die Grundlage der Theorie von I. E. Adadurow. Er bestätigt die bereits von Andrussow[39]) festgestellte Induktionsperiode im Verlauf der Ammoniakoxydation unter technischen Bedingungen für reines Platin und führt sie auf eine Vergrößerung der Oberfläche durch Kristallbildung zurück[40]). Auch er nimmt eine Oxydhaut an, die während der Dauer ihres Vorhandenseins bei der Reaktion (Zeitangaben fehlen) einen Metallverlust hemmt. Durch den bei der Ammoniakoxydation gebildeten Wasserstoff soll diese Oxydhaut reduziert werden und das ge-

---

[37]) L. Andrussow, Ber. **71 B.** (1938) 776.
[38]) W. Krauss, l. c.
[39]) L. Andrussow, Z. angew. Ch. **39** (1926) 321.
[40]) I. J. Adadurow, Z. chem. Ind. (russ.) **14** (1937) 738.

bildete Platinhydrid verflüchten. Das von Adadurow beigebrachte Material stützt sich einmal auf die Versuche von Handforth und Tilley[41]), zum anderen auf Röntgenaufnahmen von Platin, das mit Wasserstoff behandelt wurde[42]). Die durch Wasserstoff bewirkte Veränderung des Platins soll derjenigen bei katalytischer Ammoniakoxydation entsprechen. Dabei geht Adadurow anscheinend von der Annahme aus, daß Ammoniak zunächst gespalten wird. Sie ist aber bereits durch Versuche von Andrussow widerlegt. Adadurows Angaben über die Veränderung des Gitters durch Einwirkung von Wasserstoff[43]) sind nicht beweiskräftig. Daher soll auf die Annahmen von Adadurow nicht weiter eingegangen werden.

Zusammenfassend läßt sich gegen seine Ausführungen einwenden:

1. Aus den Untersuchungen von Holborn und Mitarbeitern geht hervor, daß die Platinverluste beim Glühen in Wasserstoff gering sind gegenüber denen in Luft oder Sauerstoff.
2. Die angegebenen Änderungen der Gitterkonstanten durch Wasserstoffaufnahme liegen innerhalb der Fehlergrenzen, brauchen also nicht reell zu sein. Außerdem widersprechen sie sich[44]).
3. Wendet man die Theorie von Adadurow auf die vorliegenden Versuchsergebnisse an, so bildet derjenige Katalysator das meiste Hydroxylamin, der am stärksten Wasserstoff zu adsorbieren vermag. Dann wäre die große Hydroxylaminausbeute an Platin (am Ende der Induktionsperiode) verknüpft mit starker Wasserstoffaufnahme durch das Metall.

Demnach müßte Palladium zu großen Ausbeuten an NH_3O führen. Das Ergebnis von Versuchen mit Palladium unter den angegebenen Bedingungen[45]) ist, daß bei der Ammoniakoxydation an Palladium in den Reaktionsprodukten kein NH_3O nachweisbar ist.

---

[41]) S. L. Handforth, I. N. Tilley, l. c. — Bei Adadurow zitiert: E. I. du Pont de Nemours Co. A. P. 1 706 055.

[42]) I. J. Adadurow, P. D. Didenko, Chem. I. Ser. B. I. angew. Chem. (russ.) **7** 1339.

[43]) I. J. Adadurow, Ukrain. chem. I. (russ.) **10** (1935) 106.

[44]) In der Arbeit von Adadurow und Didenko (l. c.) wird als Parameter des Gitters von Platin der von zahlreichen Autoren (Namen sind angegeben) bestimmte Wert = 3,903 Å angegeben. Nach 52stündigem Glühen im Wasserstoffstrom wird der Parameter mit $3{,}88 \begin{smallmatrix} +\,0{,}02 \\ -\,0{,}01 \end{smallmatrix}$ Å bestimmt. Danach ruft „die Bearbeitung mit Wasserstoff die offenkundige Zusammenziehung des Gitters hervor". In der Arbeit von Adadurow (Anm. 43) wird als Parameter des Gitters 3,89 ± 0,01 Å, für reines Platin 3,903 Å angegeben. Die 52stündige Behandlung mit Wasserstoff bei 750° „steigert die Gitterkonstante b i s 3,91 ± 0,005 (!!!) Å.

[45]) Der Versuch mit Palladium wurde bei 1100° C durchgeführt, Es wurden am Kontakt 600 Mikromole Ammoniak umgesetzt. Der Versuch ergab keine Ausbeute an Hydroxylamin, dagegen größere Mengen salpetriger Säure, die nur qualitativ bestimmt wurde, da infolge des Ausbleibens bestimmbarer Mengen NH_3O die Versuche mit diesem Kontakt abgebrochen wurden.

Wenn die Annahme zu Recht besteht, daß die Wirkungsweisen der Katalysatoren auf die oberflächliche Sauerstoffbelegung zurückzuführen sind, so muß es möglich sein, sie zu prüfen, indem eine solche Sauerstoffschicht künstlich aufgebaut wird. Das kann erfolgen durch Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches oder durch Druckänderung bei gleichbleibender Zusammensetzung der Reaktionsgase. Der letzte Weg wurde gewählt und zwar in der Form, daß nicht die Pumpgeschwindigkeit der Quecksilberpumpe, sondern die Strömungsgeschwindigkeit (Mol · 10^{-6}/Stunde) des Gasgemisches geändert wurde. In den Tabellen 15 und 16 sind die Ergebnisse der am reinen Platin und Platin + 10 % Rhodium durchgeführten Versuche enthalten.

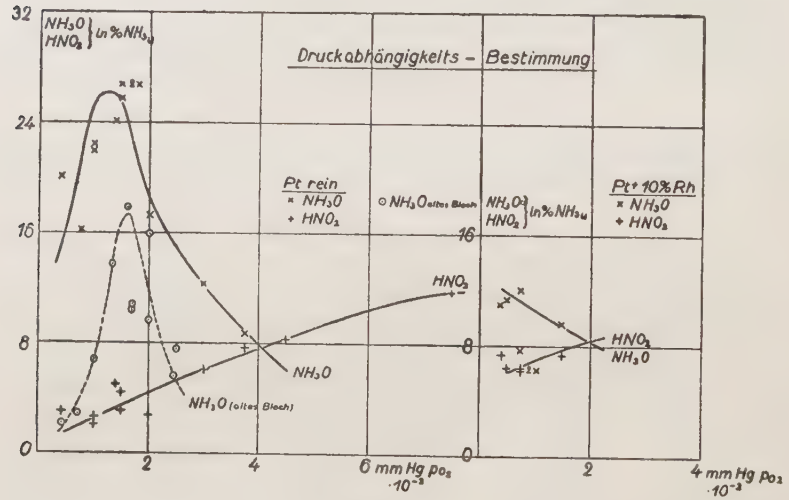
$P \cdot 10^2$	$p_{O_2} \cdot 10^2$	NH_{3d}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	NH_3%	NH_3O%	HNO_2%	Apparatur
				Tabelle 15. Platin rein					
0,8	0,40	1340	603	121,0	18,0	45,0	20,1	2,98	2
1,5	0,75	1175	513	83,0	—[1])	43,7	16,2	—	2
2,0	1,0	2060	640	140,5	15,9	31,1	22,0	2,49	2
2,0	1,0	2060	732	164,5	14,8	35,6	22,5	2,02	2
2,8	1,4	1520	290	70,3	14,2	19,2	24,2	4,90	2
3,0	1,5	1092	439	113,5	18,9	40,2	25,8	4,31	1
3,0	1,5	1040	348	92,8	10,8	33,4	26,7	3,11	1
3,0	1,5	1414	314	84,2	—[1])	22,2	26,8	—	2
4,0	2,0	2385	623	108,0	16,7	26,2	17,3	2,68	2
6,0	3,0	2120	330	40,5	19,8	15,6	12,3	6,00	2
7,5	3,75	1455	230	20,1	17,5	15,8	8,75	7,61	2
9,1	4,5	1450	145	0,0	11,95	10,0	0,0	8,25	1
15,0	7,5	2580	270	0,0	31,9	11,8	0,0	11,8	1
				Tabelle 16. Platin + 10 % Rhodium[2])					
0,8	0,4	866	553	61,6	40,2	63,8	11,1	7,27	1
1,0	0,5	803	462	52,6	29,4	57,4	11,4	6,37	1
1,5	0,75	662	342	41,5	21,8	51,6	12,1	6,37	1
1,5	0,75	664	338	26,2	21,2	50,9	7,7	6,25	1
3,0	1,5	Mittelwerte aus Tabelle 5, Blech 3				41,9	9,63	7,41	1

Spalte 1 gibt die Gesamtdrucke, Spalte 2 die Sauerstoffdrucke in mm *Hg* an. Spalte 3—9 entsprechen Spalte 1—7 von Tabelle 1—6. In Spalte 10 sind die Apparaturen angegeben, mit denen die Versuche zur Durchführung gelangten. (Dazu siehe Seite 6, Anmerkung 13.)

[1]) HNO_2 analytisch nicht bestimmt.

[2]) Es wurde das in Tabelle 5 angeführte Blech 2 benutzt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Ausbeuten an NH_3O mit zunehmendem Druck abnehmen, dagegen diejenigen von HNO_2 steigen. Für reines Platin ist auf Grund der Messungen bei sehr kleinen Drucken (vgl. Figur 4) festzustellen, daß die NH_3O-Ausbeuten anfangs steigen, ein Maximum erreichen, und dann stark fallen. In Figur 4 sind NH_3O und HNO_2 als Funktion von p_{O_2} im Ausgangsgemisch aufgetragen.



Figur 4

Das Ansteigen von NH_3O bei sehr kleinen Drucken kann auf die anfangs schwache Belegung der Platinoberfläche mit Sauerstoffatomen zurückgeführt werden. Sie erreicht einen Maximalwert bei höchster NH_3O-Ausbeute. Obwohl der Sauerstoffdruck so hoch ist, daß von vornherein eine Sättigung der Oberfläche mit Sauerstoff zu erwarten wäre, wird bei kleinen Drucken so viel Sauerstoff durch Ammoniak verbraucht, daß die maximale Sauerstoffschicht erst bei $1—1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* Sauerstoffdruck erreicht ist. Bei weiterer Druckzunahme wird sie von einer Sauerstoffmolekülschicht überdeckt.

Die Abnahme des Ammoniakumsatzes mit steigendem Druck kann möglicherweise die Folge von Turbulenz sein, wodurch der Streufaktor erhöht wird. Die am Kontakt gebildete NH_3O-Menge dürfte nicht abnehmen, da sonst die Steigerung der HNO_2-Ausbeute in der anfangs erwähnten Gesetzmäßigkeit nicht zu erklären wäre.

Eine Sauerstoffmolekülschicht auf dem Platin scheint auch auf Grund früherer Versuche über die Abhängigkeit der NH_3-Oxydation von dem Sauerstoffgehalt vorhanden zu sein. Sie wurden am Platin

bei 1250° C und $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* Gesamtdruck durchgeführt. Ordnet man die Versuche nach dem Sauerstoffdruck, so ergeben sich für die Ausbeuten an NH_3O folgende Mittelwerte[46]):

Tabelle 17

$p_{O_2} \cdot 10^2$	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$
0,40	32,8	2,08
0,67	38,2	2,84
1,00	44,8	6,77
1,33	53,6	13,70

Die in Tabelle 17 angegebenen Untersuchungen wurden mit dem gleichen Kontaktblech fortgesetzt. Tabelle 18 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 18

$NH_3 : O_2$	$P \cdot 10^2$	$p_{O_2} \cdot 10^2$	NH_{3d}	NH_{3u}	NH_3O	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$
1 : 4	2,0	1,6	1536	826	148,0	53,7	17,9
1 : 2	2,5	1,7	846	470	49,0	55,5	10,4
1 : 2	2,5	1,7	553	299	32,0	54,0	10,7
1 : 2	3,0	2,0	2900	1217	117,0	41,9	9,62
1 : 2	3,0	2,0	846	396	63,0	46,8	15,9
1 : 4	3,0	2,4	559	385	21,6	68,7	5,61
1 : 5	3,0	2,5	410	206	15,6	50,0	7,58

Spalte 2 gibt die Gesamtdrucke an, Spalte 3 die Sauerstoffdrucke. Die Bedeutung der übrigen Spalten ist aus früheren Tabellen verständlich.

Die HNO_2-Ausbeuten sollen hier nicht ausgewertet werden, da sie durch subjektiven Farbvergleich ermittelt worden sind. Die relativen Verhältnisse sind richtig, jedoch treten in den Absolutwerten gegenüber der objektiven Methode Unterschiede auf.

Die Werte aus den Tabellen 17 und 18 sind auch in Figur 4 eingetragen. Die Meßreihe von Tabelle 17 ist bei einem Gesamtdruck (P) von $2 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* durchgeführt. Die Druckvariation von P der Versuche von Tabelle 18 ist aus Spalte 2 ersichtlich. Es ist nicht anzunehmen, daß bei den geringen Gesamtdrucken *(2—3 ·10⁻² mm Hg)* eine

[46]) W. Krauss, l. c. Die Werte sind nach Tabelle 6 berechnet, wobei eine Apparaturkorrektur berücksichtigt ist, da sich bei einer Kontrolle gezeigt hat, daß das Volumen des Vorratsgefäßes kleiner ist, als ursprünglich angenommen. Es ergibt sich, daß 1 mm Druckabnahme im Vorratsgefäß statt $71 \cdot 10^{-6}$ nur $65 \cdot 10^{-6}$ Mole Gasgemisch beträgt. Die angeführten Versuche liefen in Apparatur 1.

Druckänderung von P in diesem Gebiet die Menge des entstehenden NH_3O wesentlich beeinflußt, sondern nur der Sauerstoffdruck, wie es aus den Untersuchungen der Druckabhängigkeit hervorgeht.

Beim Vergleich der beiden Methoden ist zu berücksichtigen, daß bei den eben erwähnten Versuchen ein anderes Pt-Blech benutzt wurde. Das Verhältnis $NH_3 : O_2$ ist variabel, während bei den Untersuchungen der Druckabhängigkeit das Verhältnis $NH_3 : O_2$ $(= 1 : 1)$ beibehalten wird. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß bei den angeführten Versuchen anfangs der Überschuß an NH_3 die Bildung einer atomaren Sauerstoffschicht störend beeinflußt, wodurch die geringen Ausbeuten an NH_3O, sowie der kleinere Umsatz von NH_3 eine Erklärung finden. Wesentlich ist, daß beide Wege zu dem angenähert gleichen Ergebnis führen: die maximale Ausbeute an NH_3O ist bei $p_{O_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* erreicht.

Die Werte von HNO_2 und NH_3O aus Figur 4 innerhalb der Sauerstoffdruckbereiche (p_{O_2}) $1{,}5 - 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* bei Platin und $0{,}5 - 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* bei Platin + 10 % Rhodium sind in Figur 2 eingetragen. Sie fallen in die dort dargestellte Kurve auf Grund der Werte von Tabelle 8, d. h. die Beziehung von HNO_2 zu NH_3O ist dieselbe, unabhängig von der Versuchsmethode: *einem* HNO_2 entspricht ein ganz bestimmter Wert von NH_3O.

Ferner zeigen die Schnittpunkte der Kurvenpaare HNO_2 und NH_3O in Figur 4, daß $HNO_2 = NH_3O$ für Platin rein einerseits und für Platin + 10 % Rhodium andrerseits praktisch den gleichen Wert hat, wie er aus der Kurve der Werte von Tabelle 8 in Figur 2 ($p_{O_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg*) bestimmt werden kann. Der Kurvenschnittpunkt liegt für reines Platin bei $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-2}$, für Platin + 10 % Rhodium bei $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg*.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse bei Untersuchungen an verschiedenen Kontakten bzw. Anwendung verschiedener Sauerstoffdrucke sprechen für die Theorie einer wirksamen Sauerstoffschicht und gegen eine Veränderung der Verweilzeit. Die zuletzt angeführten Tatsachen zeigen, daß bei reinem Platin diese Sauerstoffatomschicht erst aufgebaut werden muß (bei einem Sauerstoffdruck von $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* ist $HNO_2 = 3{,}8$ % NH_{3u}), um zu den gleichen Ausbeuten an HNO_2 zu führen, die Platin + 10 % Rhodium liefert (bei dem gleichen Sauerstoffdruck von $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ *mm Hg* ist hier die HNO_2-Ausbeute im Mittel 7,4 % NH_{3u}). Das bedeutet, daß dazu bei reinem Platin wesentlich höhere Sauerstoffdrucke erforderlich sind als bei Platin + 10 % Rhodium.

Das Maximum der NH_3O-Ausbeute würde nach dieser Ansicht der größtmöglichen Belegung der ersten Sauerstoffschicht auf Platin entsprechen. Auf sie kann eine Sauerstoffmolekülschicht durch gewöhnliche Adsorption folgen.

Diese Annahme steht in einem gewissen Gegensatz zu den Ansichten von Langmuir, der nur eine adsorbierte Schicht zulassen will. I. A. Becker[47]) hat dagegen bei seinen Versuchen über die Adsorption von Alkalimetallen an Wolfram die Vorstellung entwickelt, daß auch mehrere Schichten adsorbiert werden können. De Boer schließt sich dieser Ansicht an, da bei großer Schichtbedeckung Moleküle auf besetzte Stellen auftreffen und dort in einer zweiten Schicht festgehalten werden können. Für Platin und Sauerstoff liegen keine derartigen Untersuchungen vor, doch dürften hier die Verhältnisse ähnlich sein.

Damit dürfte die Zurückführung der Induktionsperiode für reines Platin und Platin + 1 % Rhodium + 2 % Ruthenium, sowie der Unterschied in der Wirkung der Katalysatoren auf eine entsprechende Sauerstoffbelegung (mehr als monomolekulare Schicht) der Katalysatoroberfläche derjenigen auf eine verschiedene Verweilzeit des NH_3O am Kontakt vorzuziehen sein.

Zusammenfassung:

Die früheren Untersuchungen von M. Bodenstein, M. Bodenstein und G. Büttner und W. Krauss über die Oxydation von Ammoniak an Platin bei kleinen Drucken werden fortgesetzt an Platin und seinen Legierungen mit Metallen der Platingruppe. Die Untersuchungen ergeben eine Induktionsperiode an reinem Platin und an Platin + 1% Rhodium + 2% Ruthenium, während sich die (an der Wand des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft) ausgefrorenen Mengen an HNO_2 und NH_3O in bestimmter Weise ändern. Einem verschwindenden NH_3O entsprechen 0,31 mehr gefundenes HNO_2 und umgekehrt. Die weiterhin untersuchten Legierungen zeigen keine Induktionsperiode. Sie lassen sich in den Gesamtmechanismus einreihen unter der Annahme, daß entweder die Verweilzeit des NH_3O an den Kontakten verschieden ist oder die Folgereaktionen durch Änderung der oberflächlichen Sauerstoffbelegung verschieden stark in Erscheinung treten. Es wird gezeigt, daß die letzte Erklärung größere Wahrscheinlichkeit besitzt. Gestützt wird sie durch Versuche über den Metallverlust während der Reaktion sowie die Abhängigkeit der Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 vom Gesamtdruck. Alle Versuche sind bei der gleichen Gaszusammensetzung ($NH_3:O_2 = 1:1$) durchgeführt. Weiterhin beweisen die Untersuchungen, daß der Ort der Bildung der salpetrigen Säure der Kontakt ist.

[47]) I. A. Becker, Phys. Rev. 28 (1926) 355.

Für Anregung und Förderung der Arbeit danke ich dem Dozenten Herrn Dr. W. Krauss. Ferner bin ich Herrn Professor Dr. M. Bodenstein für sein stets wohlwollendes Interesse und freundliche Diskussion zu aufrichtigstem Dank verpflichtet, in gleicher Weise Herrn Professor Dr. P. Günther für Bereitstellung der Institutsmittel. Herrn Dr. W. H. Heraeus sei an dieser Stelle bestens gedankt für Überlassung des Versuchsmaterials und Gewährung eines Stipendiums.

Lebenslauf.

Als Sohn des Postmeisters Hermann Schuleit und seiner Ehefrau Anna, geb. Kietz, bin ich, Hans Schuleit, am 15. Februar 1903 in Berlin geboren. Am 25. 6. 1930 bestand ich die Reifeprüfung vor dem P. S. K. Berlin.

Von 1933 bis 1937 studierte ich Chemie und Physik an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin. Dort bestand ich die erste und zweite Verbandsprüfung. Vom Wintersemester 1937/38 bis zum Wintersemester 1938/39 fertigte ich im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin die vorliegende Arbeit an.

330